# DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# **PATENTSCHRIFT**

(19) DD (11) 232 191 A1

4(51) A 23 C 11/10

# AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 23 C / 265 187 0 (22) 12.07.84 (44) 22.01.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD (72) Muschiolik, Gerald, Dr. sc. Dipl.-ing.; Ackermann, Karin; Schneider, Christoph, Dr. Dipl.-Chem., DD (54) Verfahren zur Herstellung von Fett-in-Wasser-Emulsionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fett-in-Wasser-Emulsionen mit einer flüssigen bis streichfähigen Konsistenz ohne Verwendung von Milchfeststoffen. Die entstehenden Produkte sind besonders geeignet für den Einsatz als Kaffeeweißer, Rahmersatz oder Brotaufstrich. Erfindungswesentlich ist, daß zu einer Lösung, bestehend aus Nichtmilchfeststoffen, neben Wasser-, Pflanzenöl, hydriertem Pflanzenöl, Puffersalz, Emulgatoren, Saccharose und Stärkesirup außerdem Ackerbohnenproteinisolat oder dessen acetylierte Form in der Wärme zugegeben und emulgiert werden. Dieser Emulsion wird anschließend eine Lösung eines Salzes mit zweioder mehrwertigen Metallionen insbesondere CaCl<sub>2</sub> oder AlCl<sub>3</sub> zugesetzt, danach wird sie abgekühlt und nach einer vorgegebenen Verweilzeit noch einmal emulgiert. Die Konsistenz der Fett-in-Wasser-Emulsion kann durch Variation der Reaktionsbedingungen und der Ausgangsstoffe je nach Einsatzzweck verändert werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

## Erfindungsanspruch:

- 1. Verfahren zur Herstellung von Fett-in-Wasser-Emulsionen unter Verwendung von Nichtmilchfeststoffen, vorzugsweise aus Pflanzenprotein, Pflanzenfett, Wasser, Stärkesirup, Saccharose und Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser und neben an sich bekannte Komponenten, vorzugsweise Pflanzenöl, hydriertes Pflanzenöl, Puffersalz, Emulgatoren, Saccharose und Stärkesirup außerdem Ackerbohnenproteinisolat in der Wärme, vorzugsweise bei 30 bis 70°C emulgiert werden und dieser Emulsion eine Lösung eines Salzes mit zwei- oder mehrwertigen Metallionen zugesetzt wird, worauf nach Abkühlung und vorgegebener Standzeit nochmals emulgiert wird.
- 2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Salz zwei- oder mehrwertige Metallionen CaCl2 oder AlCl3
- 3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß pro 100 g Ackerbohnenproteinisolat 1,0 bis 6,0 g CaCl<sub>2</sub> oder 0,5 bis 4,0 AlCl<sub>2</sub> eingesetzt werden.
- 4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Acetylierungsgrad des Ackerbohnenproteinisolats (Blockierungsgrad der ε-Aminogruppen des verfügbaren Lysins) 10 bis 99 % beträgt.
- 5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fett-in-Wasser-Emulsion für den Einsatz als Kaffeeweißer 0,5 bis 5,0 Ma.-% acetyliertes Ackerbohnenproteinisolat enthält.

# Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fett-in-Wasser-Emulsionen, die ohne Verwendung von Milchfeststoffen als Kaffeeweißer, Rahmersatz oder Brotaufstrich eingesetzt werden können. Ausgangsstoffe sind dabei Pflanzenfett, Pflanzenprotein, Stärkesirup, Saccharose und Emulgatoren. Die erfindungsgemäße Fett-in-Wasser-Emulsion ist in unterschiedlicher Konsistenz herstellbar, so daß sich daraus eine breite Anwendungspalette ergibt.

# Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Fett-in-Wesser-Emulsionen als Kaffeeweißer unter Verwendung von Pflanzenprotein und Pflanzenfett herzustellen. Als pflanzliches Protein wird insbesondere Sojaproteinisolat hierfür eingesetzt (USP 3642492, USP 3935325, USP 4346122, DE-OS 2625104). Nach dem USP 3764711 erfolgt die Herstellung unter Verwendung eines durch Acetylierung modifiziertes Proteinisolates. Neben Sojaprotein als alleiniger Proteinrohstoff werden auch Gemische von Pflanzenprotein und Milchprotein für Kaffeeweißer verwendet. So sind Gemische aus Sojaprotein und Molkenprotein (US 3642492) und Sojaprotein und Kaseinat (DE-OS 2625104) bekannt. Fett-in-Wasser-Emulsionen werden als Kaffeeweißer auch unter alleiniger Verwendung von Kaseinat als Proteinrohstoff hergestellt US-PS 4046926). Als Dickungsmittel finden hierbei Stärkesirup (US-PS 3935325, DE-OS 2625104), modifizierte Stärken oder Pflanzengumen (DE-OS 235651) und Carrageenan (US-PS 3764711) Anwendung. In DE-OS 3123775 wird eine ölfreie Zusammensetzung beschrieben, die ein öliges Mundgefühl und eine ölige Textur erzeugt. Als Rohstoffe für diese Zusammensstzung werden Protein, Zelluloseharz und modifizierte Stärke verwendet. Für Mayonnaise, Remoulade und Kreme werden zur Reduzierung des Fettgehaltes auch derivatisierte, insbesondere intrazelluläre mikrobielle Polysaccharide eingesetzt (DWP 154575). Zur Stabilisierung und Andickung von Öl-in-Wasser-Emulsionen sind auch Gemische aus Alginat, Guargummi und Xanthan bekannt (EP 0045158). DWP 205340 beschreibt die Herstellung stabiler Fett-in-Wasser-Emulsionen durch Einsatz von 0,5 bis 5,0 Ma.-% Vicia-faba-Proteine (mittels Acylierung bzw. Acetyllerung modifiziert) in Kombination mit Dickungsmitteln.

Öl-in-Wasser-Emulsionen, die als Aufstrichmasse verwendet werden, beschreibt DE-OS 3138695. Hier wird eine flüssige Fettphase mit einer proteinhaltigen gelierten wäßrigen Phase zu einer nahrungsenergiearmen Öl-in-Wasser-Emulsion vermischt. Durch einen nachfolgenden Abkühlungsprozeß erfolgt eine Phasenumkehr.

Aus dem Stand der Technik ist kein Verfahren bekannt, bei dem unter Einsatz gleicher Proteinrohstoffe und geringfügiger Rezepturänderung wahlweise ein kaffeesahneähnlicher Kaffeeweißer, Rahmersatz oder Brotaufstrich herstellbar ist. Jeder Anwendungszweck erfordert eine völlige andere Rezeptur, in der entweder der Einsatz an Dickungsmitteln wesentlich geändert wird, andere Rohstoffe nötig sind oder völlig andere Verfahrensschritte zur Herstellung der Emulsion, insbesondere bei der Herstellung von Streichfetten angewendet werden.

## Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Fett-in-Wasser-Emulsionen mit einer flüssigen bis streichfähigen Konsistenz unter Vermeidung spezieller Dickungsmittel herzustellen.

# Darlegung des Wesens der Erfindung

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Fett-in-Wasser-Emulsionen mit einer flüssigen bis streichfähigen Konsistenz, die als Kaffeeweißer, Sahneersatz oder Aufstrichmasse geeignet sind, ist die Zumischung bzw. der Einsatz von 0,5 bis 7,0 Ma.-% eines Ackerbohnenproteinisolates, das für flüssige Emulsionen durch Acetylierung modifiziert wurde, zu den anderen Komponenten. Von Bedeutung ist weiterhin der Zusatz eines Salzes mit zwei- oder mehrwertigen Metaliionen zur Fett-in-Wasser-Emulsion in Verbindung in teinem zweiten Emulgit rschritt.

Das acetylierte Ackerbohnenproteinisolat wird in einer Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung eines Kaffeeweißers oder von Sahneersatz zusammen mit Dinatriumhydrogenphosphat und Saccharose in Wasser dispergiert bzw. gelöst und die Dispersion auf 30 bis 70°C erhitzt. Parallel dazu wird Pflanzenfett und/oder Pflanzenöl ebenfalls auf 30 bis 70°C erhitzt und ein Emulgator untergemischt.

Nach dem Zusammenfügen von Pflanzenprotein- und Pflanzenfettansatz wird das Gemisch emulgiert. Während des Emulgierprozesses erfolgt eine Zugabe von Stärkesirup. Der Emulsion wird erfindungsgemäß vor Beendigung des Emulgierprozesses eine geringe Menge eines verträglichen Salzes mit zwei- oder mehrwertigen Metallionen CaCl2 oder AlCl3 zugesetzt. Nach einer kurzen Verweilzeit, in der das ausgewählte Salz zur Ausbildung von Proteinmicellen führt, wird nochmals homogenisiert. Des vorher in gelöster bzw. in molekulardisperser Form vorliegende ecetylierte Ackerbohnenproteinisolat ist durch den Zusatz des zwei- oder mehrwertigen Metallsalzen und durch das zusätzliche Homogenisieren in eine feindispergierte Form überführt worden, die einen Viskositätsanstieg und ein sahneartiges Mundgefühl bewirkt. Pro 100 g Ackerbohnenproteinisolat werden 1,0 bis 6,0 g CaCl₂ oder 0,5 bis 4,0 g AlCl₃ eingesetzt. Durch Acetylierung chemisch modifiziertes Ackerbohnenproteinisolat wird zwar gemäß DWP 204 203 in Margarinen und ähnlichen Nahrungsfetten mit

reduziertem Fettgehalt (Wasser in Fett-Emulsion) und gemäß DWP 205 340 in Mayonnaisen (Fett in Wasser-Emulsion) mit einer Emulgator-Stabilisator-Wirkung eingesetzt. Ein Einsatz in simulierter Milch bzw. Kaffeeweißer ist bisher Ackerbohnenproteinisolat nicht beschrieben worden und beruht auch auf anderen Erkenntnissen und Effekten. Erfindungsgemäß erfolgt der Einsatz des acetylierten des Ackerbohnenproteinisolat mit einem Acetylierungsgrad von 10 bis 

Die bei erfindungsgemäßer Arbeitsweise eintretende Erhöhung der Viskosität der Fett-in-Wasser-Emulsion infolge Proteinmicellbildung beruht auf der Ausbildung von Metallbrückenbindungen zwischen den Proteinmolekülen des acetylierten Ackerbohnenproteins. Wie allgemein bekannt ist, führt ein Einsatz derartiger Metallsalze zur Ausfällung von Proteinen aus wäßrigen Lösungen. Es wurde gefunden, daß acetyliertes Ackerbohnenprotein im Gegensatz zu nichtacetyliertem Ackerbohnenprotein bei Zugabe gleicher Mengen an Metallsalzen weniger zur Ausflockung neigt und infolge Ausbildung von kleineren Proteinmicellen zur Ausbildung einer stabilen, kaffeesahneähnlichen Emulsion führt (Tab. 1). Nichtacetyliertes Ackerbohnenprotein dagegen führt zur Ausbildung größerer Proteinmicellen, die dann eine Phasentrennung im Kaffeeweißer bewirken bzw. bei Zugabe des Kaffeeweißers zum Kaffee ausflocken. Erst höhere Konzentrationen an Salzen mit zwei- oder mehrwertigen Metallionen beeinflussen die Stabilität des Kaffeeweißers negativ (Tab. 2). Überraschend wurde gefunden, daß z.B. bei geringer Proteinkonzentration die Konzentration an Aluminiumchlorid höher liegen kann, ohne daß eine"

Ausflockung des acetylierten Proteins eintritt (Tab. 2, Versuch 5). Mit Anstieg der Proteinkonzentration auf 2 bis 5% im Kaffeeweißer liegt der Bereich zur Erzielung einer kaffeesahneähnlichen Viskosität bzw. eines sahneartigen Mundgefühls bei ca. 30 mg CaCl₂ und bei ca. 18 mg AlCl₃ pro Gramm acetyliertes

Ackerbohnenprotein (Tab. 2). Während Kaffeeweißer mit nichtacetyliertem Ackerbohnenprotein bei Zugabe zum Kaffee ausflockt und durch den Zusatz eines Metallsalzes nicht in der Eigenschaft verändert wird, tritt bei Einsatz von acetyliertem Ackerbohnenprotein durch den erfindungsgemäßen Zusatz eines Salzes mit zwei- oder mehrwertigen Metallionen überraschend neben der Erzielung einer sahneartigen Viskosität keine Ausflockung im Kaffee auf.

Durch die gewählten Prozeßbedingungen wurde also nicht erwartungsgemäß ein System gefunden, das zur Erhöhung der Fmulsionsstabilität und Verhinderung des Absetzens bzw. zur Stabilisierung der Proteinmicellen in der Emulsion keinen eiteren Zusatz an Dickungsmitteln zum Kaffeeweißer erfordert. Anders verhält es sich bei der Herstellung einer Fett-in-Wasser-Emulsion, die als Brotaufstrich geeignet ist. Hier kann unter Verwendung gleicher Rezepturbestandteile wie für Kaffeeweißer, jedoch bei Verminderung des Wassergehaltes (unter 55 % Wasser in der Fett-in-Wasser-Emulsion) durch Acetylierung chemisch modifiziertes Ackerbohnenproteinisolat oder nichtmodifiziertes Ackerbohnenproteinisolat eingesetzt werden. Es ist jedoch erforderlich, daß mindestens 2 bis 7 Ma.-% Ackerbohnenproteinisolat der Emulsion zugesetzt werden. Durch den Zusatz von Kalziumsalz zur Emulsion wird diese kremig und wandelt sich innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur überraschend in eine streichfähige Paste um.

Bei einer Konzentration unter 2 Ma.-% Ackerbohnenproteinisolat bricht die Emulsion bei ihrer Herstellung. Die helle streichfettähnliche Emulsion kann auch als Kaffeeweißer eingesetzt werden, jedoch ist in diesem Fall acetyliertes Ackerbohnenproteinisolat als Rezepturbestandteil einzusetzen, um eine Ausflockung im Kaffee zu verhindern. Hierbei erfolgt der Einsatz von 0,5 bis 5,0 Ma.-% acetyliertes Ackerbohnenproteinisolat. Um den Wassergehalt für die streichfettähnliche Emulsion niedrig zu halten, wird in der Rezeptur anstelle von flüssigem Stärkesirup sprühgetrockneter Stärkesirup eingesetzt. Die Erfindung soll anhand folgender Erfindungsbeispiele näher erläutert werden.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

11 Teile Sonnenblumenweichfett (mit einem Schmelzpunkt von 36°C) (partiell hydriertes Sonnenblumenöi) und 0,3 Teile Polyglycerol-Fettsäureester (Emulgator 2102, VEB Thüringer Öl- und Margarinewerk Gotha) werden bei 50°C vermischt. Parallel dazu werden 3 Teile acetyliertes Ackerbohnenproteinisolat (Acetylierungsgrad 97°C), 3 Teile Saccharose und 0,3 Teile Dinatriumhydrogenphosphat in 76,4 Teilen Wasser gelöst und auf 50°C erhitzt. In diese Lösung wird das gelöste Sonnenblumenweichfett überführt. Daran schließt sich sofort der Emulgierprozeß an (5 min mit dem Homogenisator Universal boratory 309 (Mechanika Precyzyjna, VR Polen, Geschwindigkeitsregulierung 110 Sek., Schlagmesser). Vor Beendigung des Homogenisiervorganges (nach 4min Homogenisierdauer) werden 5 Teile Stärkesirup (DE~30%, TS 79%) und dann 1 Teil 10%ige AICl₃-Lōṣung (AICl₃ × 6H₂O) hinzugefügt (≙ 18mg AICl₃/g Protein). Nach Beendigung des Homogenisierprozesses schließt sich ein Abkühlzeitraum (Abkühlung auf 20°C) und eine Standzeit (Standzeit von mindestens 30 min) an. Während der Standzeit führt das zugegebene Aluminiumsalz zur Ausbildung von Proteinmicellen und damit zur Andickung des Kaffeeweißers. Zur Erhöhung der Emulsionsstabilität schließt sich nochmals ein Homogenisieren (Dauer 2min) an. Der Kaffeeweißer hat eine große Ähnlichkeit mit Kaffeesahne bei der Zugabe zum Kaffee. Nach Sprühtrocknung bei 220°C, Eingangstemperatur und 115°C Ausgangstemperatur (Laborsprühtrockner BÜCHI 190, Düse 0,7 mm) ist die Weißkreft des Pulvers unverändert.

#### Beispiel 2

Gegenüber Beispiel 1 erfolgt der Zusatz von 2 Teilen 10%ige CaCl $_2$ -Lösung (CaCl $_2 imes 6$  H $_2$ O) zu 3 Teilen acetyliertem Ackerbohnenproteinisolat im Kaffeeweißer-Gemisch (das entspricht ca. 33 mg CaCl₂ pro Gramm Proteinisolat). Der Herstellungsprozeß entspricht Beispiel 1.

Der Kaffeeweißer hat, wie unter Beispiel 1 beschrieben, Ähnlichkeit mit Kaffeesahne, ist emulsionsstabil und zeigt bei der Zugabe zum Kaffee eine gute Weißkraft.

#### Beispiel 3

Gegenüber Beispiel 1 wird der Anteil an acetyliertem Ackerbohnenprotein von 3 Teilen auf 5 Teile erhöht und 3 Teile 10%igen CaCl<sub>2</sub>-Lösung (CaCl<sub>2</sub>  $\times$  6H<sub>2</sub>O) zugesetzt (das entspricht ca. 30 mg CaCl<sub>2</sub> pro Gramm Proteinisolat). Der Hersteilungsprozeß entspricht Beispiel 1. Gegenüber Beispiel 1 und 2 bewirkt der erhöhte Gehalt an acetyliertem Ackerbohnenproteinisolat eine Zunahme des Weißegrades bei der Zugabe zum Kaffee. Der Kaffeeweißer ist emulsionsstabil. Die Viskosität steigt während der Lagerung weiter an. Nach 24 Stunden hat die Emulsion Ähnlichkeit mit Rahm.

#### Beispiel 4

Zur Herstellung eines Brotaufstriches werden 25,8 Teile Sonnenblumenweichfett und 0,7 Teile Polyglycerol-Fettsäureester (Emulgator 2102) bei 50°C vermischt. Parallel dazu werden 7 Teile Ackerbohnenproteinisolat, 7 Teile Saccharose und 0,7 Teile Dinatriumhydrogenphosphat in 47 Teilen Wasser gelöst und auf 50°C erhitzt. In diese Lösung wird das geschmolzene Sonnenblumenweichfett überführt.

Daran schließt sich, wie unter Beispiel 1 beschrieben, der Emulgierprozeß an. Vor Beendigung des Homogenisiervorganges (nach 4min Homogenisierdauer) werden 11,8 Teile Stärkesirup-Pulver und dann 4ml 10%ige CaCl<sub>2</sub>-Lösung (CaCl<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O) hinzugefügt (das entspricht ca. 28,9 mg CaCl<sub>2</sub> pro Gramm Proteinisolat). Nach Beendigung des Homogenisierprozesses schließt sich ein Abkühlzeitraum (Abkühlung auf 20°C) und eine Standzeit (ca. 30 min) an. Während der Standzeit führt das zugegebene Kalziumchlorid zur weiteren Andickung der kremigen Emulsion. Die kremige Emulsion hat nach 24 Stunden Standzeit infolge Konsistenzerhöhung Ähnlichkeit mit Fettaufstrich.

Wird anstelle von Ackerbohnenproteinisolat ein durch Acetylierung chemisch modifiziertes Ackerbohnenproteinisolat eingesetzt (Acetylierungsgrad 20 bis 98%), ist die Konsistenz der Fett-in-Wasser-Emulsion nach 24 Stunden fester und bei Temperaturen zwischen +6°C und 24°C gut streichfähig.

#### Tabelle 1

Einfluß des Zusatzes von 3% Ackerbohnenproteinisolat (ABPI) mit unterschiedlichem Acatylierungsgrad und des Zusatzes von 18mg AlCls/g Ackerbohnenproteinisolat auf die Eigenschaft des Kaffeeweißers/1/

Versuch Nr.	Acetylierungs- grad ABPI [%]	Eigenschaft des Kaffeeweißers (KW)				
		Viskositāt/2/ [mPa · s]		Aussehen/3/		
		ohne AlCl <sub>a</sub>	mit AICl <sub>3</sub>	ohne AlCi <sub>3</sub>	mit AICI <sub>3</sub>	
1	0 .	3,20	3,65	KW flockt aus u. setzt sich ab	KW flockt aus u. setzt sich ab	
2	26	3,40	4,05	KW flockt nicht aus, Kaffee ist hell, KW etwas dûnn, Schaumkrone auf dem Kaffee		
3	80	3,08	3,89	wie Versuch Nr. 2	wie Versuch Nr. 2	
4	97	3,24	3,65	wie Versuch Nr. 2	wie Versuch Nr. 2	

<sup>/1/</sup> Rezeptur: 5 Teile Sonnenblumenweichfett, 0,3 Teile Polyglycerol-Fettsäureester, 3 Teile Ackerbohnenproteinisolat, 6 Teile Sonnenblumenöl, 3 Teile Zucker, 5 Teile Stärkesirup, 0,3 Teile Dinatriumhydrogenphosphat. Hergestellt nach Beispiel 1

#### Tabelle 2

Einfluß des Zusatzes von Salzen mit zwei- oder mehrwertigen Metallionen auf die Stabilität eines Kaffeeweißers/1/, der acetyliertes Ackerbohnenproteinisolat/2/ (ABPI) enthält.

Versuch Nr.	Rezeptur Kaffeeweißer/1/		•	Eigenschaft des Kaffeeweißers	
	ABPI [%]	CaCl₂ [mg/g ABPI]	AICI <sub>3</sub> [mg/g ABPI]	Emulsions- stabilität/3/ [Std.]	filieß- eigenschaft
1	0,6	-		0,5	dünnflüssig
2	2,0		_	0,5	dūnnflüssig
3	3,0			18,0	dünnflüssig
4	5,0		<u> </u>	15,0	dünnflüssig
5	0,6	_	93 .	stabil	gering viskoser als Versuch 1
6	2,0		28	stabil	viskoser als Versuch 5
7	3,0		56	2,0	dickflüssig, gering sahnig
8	3,0		18	stabil	dickflüssig, sahnig
9	2,0	16	_	48,0	viskoserals Versuch 2
10	3,0	33	<del></del>	stabil	dickflüssig, <b>sahnig</b>
11	3,0	50	-	stabil	dickflüssig, geringe Schaumschicht
12	3,0	80	-	48,0	dickflüssig Flockenbil- dung, Schaumschicht
13	5,0	30	_	stabil	dickflüssiger als Nr. 10, sahnig
14	5,0	50		stabil	dickflüssiger als Nr. 11, sahnig, Schaumschicht

<sup>/1/</sup> siehe Beispiel 1, Änderung: Zusatz Metalisalziösung und Gehalt ABPI

<sup>/2/</sup> RHEOTEST 2, Zelle c1, Schergefälle 1312s-1.

<sup>/3/5</sup> ml Kaffeeweißer zu 50 ml Kaffee.

<sup>/2/</sup> ABPI Acetylierungsgrad 97%, sprühgetrocknet, pH7,0

<sup>/3/</sup> Ermittlung der Zeitdauer bis zur Phasentrennung (Schichtbildung) in einer 20 ml-Mensur bei 20°C.